

## ⑫ 公開特許公報(A)

平4-2096

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 平成4年(1992)1月7日

H 05 B 33/14  
C 09 K 11/06  
H 05 B 33/10

Z

8815-3K  
7043-4H  
8815-3K

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全12頁)

⑭ 発明の名称 塗布型有機電界発光素子

⑰ 特 願 平2-275298

⑱ 出 願 平2(1990)10月16日

優先権主張 ⑳ 平1(1989)10月20日㉑ 日本(JP)㉒ 特願 平1-271535

㉓ 平2(1990)3月16日㉔ 日本(JP)㉕ 特願 平2-64259

⑲ 発 明 者 森 吉 彦 静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内

⑲ 発 明 者 青 柳 千 恵 子 静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内

㉖ 出 願 人 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

㉗ 代 理 人 弁理士 渡 辺 一 雄

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

塗布型有機電界発光素子

## 2. 特許請求の範囲

1. 陽極と陰極の間に2層以上の有機物からなる層を有し、その少なくとも1層が蛍光物質を含む層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子において該有機層が有機層形成成分を溶媒に溶解もしくは分散せしめた溶液から塗布、乾燥によって形成されることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

2. 該発光層が電子輸送性化合物を含むことを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

## 3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、有機エレクトロルミネッセンス素子に関し、くわしくは電気信号に応じて発光する素子に関するものである。

〔従来の技術〕

有機エレクトロルミネッセンス素子は、有機発光体を対向電極で挟んで構成されており、一方の電極からは電子が注入され、もう一方の電極からは正孔が注入される。注入された電子と正孔が、発光層内で再結合するときに発光するものである。

このような素子には、発光体としては、例えば単結晶アントラセンのような単結晶物質が用いられたが、単結晶物質では製造費が高く、機械的強度の点からも問題が多い。さらに厚さを薄くすることが容易でなく、1mm程度の単結晶では発光は微弱であり、また、100ボルト以上の駆動電圧がしばしば必要であり、実用の域に達していない。

そこで例えばアントラセンの1μm以下の膜を得ようとする試みが蒸着法〔「シン・ソリッド・フィルムス(Thin Solid Films) 94巻 171頁1982年発行」〕により試みられている。

ところが、十分な性能を得るには、厳しく管理された製膜条件の下で、数千オングストロームの薄膜を形成する必要がある、さらに発光層が精度よい薄膜として形成されているものの、キャリア

ーである正孔あるいは電子の密度が非常に小さく、キャリアの移動や再結合などによる機能分子の励起確率が低いため、効率のよい発光が得られず、特に、消費電力や輝度の点で満足できるものとなっていないのが現状である。

さらに、陽極と発光層の間に正孔注入輸送層を設けキャリアーである正孔の密度をあげることでより高い発光効率が得られることが特開昭57-51781号公報、特開昭59-194393号公報によって知られている。しかしながらこれらは正孔注入輸送層としてポルフィリン系化合物、あるいはトリフェニルアミン誘導体の蒸着膜を用いており、生産性が劣るのが欠点である。

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明はこれらの問題を解決して、高効率の有機エレクトロルミネッセンス素子を提供するものである。

すなわち、本発明は、低電圧、低電流密度でも発光効率が良好で、充分高い輝度が得られ、さらに溶液からの塗布により製造できるため、安価で

かつ製造容易な有機エレクトロルミネッセンス素子を提供せんとするものである。

〔課題を解決するための手段〕

本発明者らは有機層からなる正孔注入層、正孔輸送層、発光層、正孔阻止層、電子注入層について鋭意検討した結果、溶液からの塗布により形成された有機層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子が高い発光効率を有し、安価に製造できる事を見だし本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、陽極と陰極の間に2層以上の有機物からなる層（有機層）を有し、少なくとも1層が蛍光物質を含む層（発光層）を有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、該有機層が有機層形成成分を溶媒に溶解もしくは分散せしめた溶液から塗布、乾燥によって形成されることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子、及び該発光層が電子輸送性化合物を含むことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子である。

以下本発明を詳細に説明する。

本発明は、陽極と陰極の間に2層以上の有機物からなる層（有機層）を有し、少なくとも1層が蛍光物質を含む層（発光層）を有する有機エレクトロルミネッセンス素子に関するものである。すなわち、陽極上に順次正孔注入輸送層、発光層、陰極を有する有機エレクトロルミネッセンス素子、あるいは必要に応じて陽極と正孔注入輸送層の間に正孔注入層を、発光層と陰極の間に正孔阻止層や電子注入層を設けた有機エレクトロルミネッセンス素子において、有機層が有機層形成成分を溶媒に溶解もしくは分散せしめた溶液から塗布、乾燥によって形成されたとき、高い発光効率と充分な輝度が得られるという発見に基づいており、さらには発光層へ電子輸送性化合物を混合することにより駆動電圧が大幅に低減するとともに最高輝度が向上するという発見に基づいている。

有機エレクトロルミネッセンス素子において、正孔注入輸送層は、陽極からの正孔を発光領域まで効率よく注入輸送する層であり、発光層は陽極から注入輸送された正孔と陰極から注入輸送され

た電子が再結合する際に発光する層であり、高い発光効率と充分な輝度を得るためには、正孔や電子の注入層あるいはそれらの移動層などの各機能層を明確に機能分離し且つ均一な膜にするために少なくとも一層は蒸着などの薄膜形成手段を用いるのが今までの常識であり、溶液からの塗布法の組み合わせのみで高い発光効率と充分な輝度を有する有機エレクトロルミネッセンス素子が得られることはまったく想像できないことであった。この塗布法による効果の発現原因については不明であるが、塗布、乾燥工程中に各機能層がより好ましい高次構造に変化し、またそれぞれの各機能層間の接合状態も塗布乾燥中に好適な状態へ変化していくため、発光に必要な電荷の移動・注入効率、再結合からの発光効率などを高めるためであろうと推定できる。

発光層への電子輸送性化合物混合の効果の発現機構は明らかではないが、電子輸送性化合物の混合により、発光層への電子注入および発光層内に於ける電子移動が効率よく行われるためであろう

と推定できる。

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、液晶ディスプレイのバックライトや複写機用除電光源などの面発光光源、各種の車載用ディスプレイ、ラップトップパソコンやファミリーコンピュータ用フラットディスプレイ等各種の表示素子、ビデオカメラのファインダー、自転車用方向指示機やテールランプ、腕時計文字盤用ライト、玩具用発光素子、道路工事用夜間表示灯など通常の発光素子が用いられる用途に用いることができる。

本発明の、有機層を溶液から塗布により形成することにより高い発光効率と十分な輝度が得られることは驚きに値することであるが、塗布形成された有機層の上にさらに有機層を塗布形成する際に、下層が実質的に溶解あるいは溶出しない事が重要である。そのためには、上層を塗布形成する際の溶剤が下層を溶解しないか、あるいは実質的に溶解しないような条件で塗布形成する、あるいは下層を熱硬化などの手段により溶剤不溶性にする必要があり、そのような材料、溶剤、条件を組

み合わせることが必要となる。

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子の有機層を塗布により形成するには、たとえばキャスト法、ブレードコート法、浸漬塗工法、スピンコート法、スプレーコート法、ロール塗工法などの通常の塗工法により行うことができ、陽極、正孔注入輸送層、発光層、陰極の順に設けても良いし、その逆の順序でもよい。

陽極としては透明絶縁性支持体上に形成された透明あるいは不透明な導電性物質が用いられるが、陰極が不透明な場合には陽極が透明である必要がある。好ましい例としては、酸化錫、酸化インジウム、酸化錫インジウム(ITO)等の導電性酸化物あるいは金、銀、クロムなどの金属、よう化銅、硫化銅などの無機導電性物質、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリアニリン等の導電性ポリマーなどを挙げることができる。

陰極として好ましいのは例えばインジウム、銀、金、銅、錫、アルミニウム、鉛、マグネシウム、ランタン、ユーロピウム、イッテルビウムなどの

金属や希土類単体、あるいはこれらを複合して形成した半透明または不透明電極が挙げられる。

本発明では、陽極と陰極の間に、少なくとも2つの層が設けられるがこの少なくとも2つの層とは正孔注入輸送層および発光層である。

正孔注入輸送層は、正孔輸送性化合物を溶解もしくは分散せしめた溶液から形成されるものであるが、正孔輸送性化合物とはイオン化ポテンシャルが8eVより小さく  $1 \times 10^5 \text{ V/cm}$  の電界強度における正孔移動度が  $1 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$  以上の化合物であり、それが高分子重合体である場合には単体で、低分子化合物である場合には高分子接着剤中に溶解、分散させた形で用いられる。高分子重合体の好ましい例は、ポリ(N-ビニルカルバゾール)、ポリ(3, 6-ジブロム-N-ビニルカルバゾール)、2, 6-ジメトキシ-9, 10-ジヒドロキシアントラセンとジカルボン酸クロリドから得られたポリエステル、3, 3'-ジアミノベンジジンと3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸ジアンハイドライドから得られる縮合ポリマー、ポリ[(N-フ

ェニル)ベンゾイミダゾール]類、ポリ(ベンゾオキサゾール)類、トリフェニルアミンとジカルボン酸クロリドから得られる縮合ポリマー、ポリフェニル(メチル)シランなどの、主鎖あるいは側鎖に正孔輸送性基を含む高分子重合体などである。また、低分子化合物の好ましい例としては、2, 6, 9, 10-テトライソプロポキシアントラセンのようなアントラセン誘導体、2, 5-ビス(4-ジエチルアミノフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾールなどのオキサジアゾール類、N, N'-ジフェニル-N, N'-(3-メチルフェニル)-1, 1'-ジフェニル-4, 4'-ジアミンなどのトリフェニルアミン誘導体、N-エチルカルバゾール、N-イソプロピルカルバゾール、N-フェニルカルバゾールなどの三級アミン類、1-フェニル-3-(p-ジエチルアミノスチリル)-5-(p-ジエチルアミノフェニル)-2-ピラゾリンなどのピラゾリン誘導体、4-(ジエチルアミノ)スチリル-2-アントラセンなどのスチリル化合物、p-ジエチルアミノベンゾアルデヒド-(ジフェニルヒドラゾン)などのヒドラゾン系化合物、ビス(4-ジメチル

アミノ-2-メチルフェニル)-フェニルメタンなどのトリフェニルメタン誘導体、あるいはスチルベン系化合物、エナミン系化合物、金属あるいは無金属フタロシアニン類、ポルフィリン系化合物などである。

これら正孔輸送性化合物は一つだけで用いてもよいし、あるいは2つ以上を組み合わせ用いてもよい。

高分子接着剤としては、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリ(N-ビニルカルバゾール)、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリエステル、ポリスルホン、ポリフェニレンオキサイド、ポリブタジエン、炭化水素樹脂、ケトン樹脂、フェノキシ樹脂、ポリサルホン、ポリアミド、エチルセルロース、酢酸ビニル、ABS樹脂、ポリウレタン樹脂等の溶剤可溶性樹脂、およびフェノール樹脂、キシレン樹脂、石油樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂等の硬化性樹脂を用

いることができる。

正孔注入輸送層は、必ずしも1層である必要はなく必要であれば2層以上に積層してもよい。厚さはピンホールを生じない程度に薄いほうが好ましく、通常1ミクロン以下の厚みで用いられる。

次に、発光層は正孔注入輸送層と陰極の間に設ける層であり、発光剤としての蛍光物質を含む層である。発光層は高い発光量子効率を有する発光剤単体あるいはこれらを高分子結着剤中に溶解・分散させた形で形成させ、また、必要に応じて電子輸送性化合物を混合する。

発光剤は、色素レーザー用の色素、蛍光増白剤、あるいは紫外線照射により蛍光を示す蛍光物質の中から任意に用いることができるが、希薄溶液中での発光量子収率が10パーセント以上のものが好ましい。10パーセント以下ではエレクトロルミネッセンス素子としたときに高い発光効率を得られない。

このような好ましい発光剤の低分子化合物の例としては、芳香族化合物、たとえばアントラセン、

ナフタレン、フェナントレン、ピレン、クリセン、ペリレン、コロネン、3, 4-ベンゾフルオランスレン、1, 2-ベンゾアンスラセン、2, 3-ベンゾフルオレン、1, 12-ベンゾペリレン、3, 4-ベンゾピレン、4, 5-ベンゾピレン、9, 10-ビス(4-メトキシフェニル)アンスラセン、1-クロロ-9, 10-ジフェニルアンスラセン、クリセン、4, 5-メチレンフェナンスレン、デカサイクレン、1, 2:3, 4-ジベンゾアンスラセン、1, 2:5, 6-ジベンゾアンスラセン、ペリフランスレン、4, 7-ジフェニル-1, 10-フェナンスロリン、フルオランスレン、3-メチルコランスレン、ルブレン、トリフェニレンなどの縮合多環芳香族化合物、例えば特開平2-189890に示されるようなペリレン誘導体および6-プロピオニル-2-ジメチルアミノナフタレン、特開平1-74988に示されるようなナフタレン誘導体などの縮合多環芳香族化合物の誘導体を挙げることができる。

さらには、例えば以下のような蛍光性クマリン染料が挙げられる。

7-ヒドロキシ-4-メチルクマリン、7-ジエチルアミノ-4-メチルクマリン、7-ジメチルアミノシクロペンタ〔c〕-クマリン、1, 2, 4, 5, 3H, 6H, 10H-テトラヒドロ-8-メチル〔1〕ベンゾピラノ〔9, 9a, 1-gh〕キノリジン-10-オン、7-アミノ-4-トリフルオロメチルクマリン、1, 2, 4, 5, 3H, 6H, 10H-テトラヒドロ-9-シアノ〔1〕ベンゾピラノ〔9, 9a, 1-gh〕キノリジン-10-オン、1, 2, 4, 5, 3H, 6H, 10H-テトラヒドロ-9-カルボ-t-ブトキシ〔1〕ベンゾピラノ〔9, 9a, 1-gh〕キノリジン-10-オン、7-エチルアミノ-6-メチル-4-トリフルオロメチルクマリン、1, 2, 4, 5, 3H, 6H, 10H-テトラヒドロ-9-カルボエトキシ〔1〕ベンゾピラノ〔9, 9a, 1-gh〕キノリジン-10-オン、7-ジエチルアミノ-3-(1-メチルベンゾイミダゾリル)クマリン、7-ジメチルアミノ-4-トリフルオロメチルクマリン、1, 2, 4, 5, 3H, 6H, 10H-テトラヒドロ-9-カルボキシ〔1〕ベンゾピラノ〔9, 9a, 1-gh〕キノリジン-10-オン、1, 2, 4, 5, 3H, 6H, 10H-テトラヒドロ-9-アセ

チル〔1〕ベンゾピラノ〔9, 9a, 1-gh〕キノリジン-10-オン、3-(2-ベンズイミダゾリル)-7-N,N-ジエチルアミノクマリン、1, 2, 4, 5, 3H, 6H, 10H-テトラヒドロ-8-トリフルオロメチル〔1〕ベンゾピラノ〔9, 9a, 1-gh〕キノリジン-10-オン、3-(2-ベンゾチアゾリル)-7-ジエチルアミノクマリン、7-ジエチルアミノクマリン、7-ジエチルアミノ-4-トリフルオロメチルクマリン、2, 3, 6, 7-テトラヒドロ-9-(トリフルオロメチル)-1H, 5H, 11H-〔1〕ベンゾピラノ〔6, 7, 8-ij〕キノリジン-11-オン、7-アミノ-4-メチルクマリン、4, 6-ジメチル-7-エチルアミノクマリン、などである。

他の好ましい低分子発光剤の例としては、キサンテン染料がある。キサンテン染料のうち好ましい一つの例は、以下に例示するようなローダミン染料である。

ローダミンB、ローダミン6G、ローダミン6Gバークロレート、ローダミン19バークロレート、ローダミン101内部塩、ローダミン110、ローダミン

116バークロレート、ローダミン123、スルフォローダミンB、スルフォローダミン101、などである。

キサンテン染料のうち好ましいもう一つの例は、フルオレセイン、2', 7'-ジクロロフルオレセインのようなフルオレセイン染料である。

他の好ましい低分子発光剤の例は、以下に例示するようなスチリル色素である。

2-(p-ジメチルアミノスチリル)キノリン、2-(p-ジメチルアミノスチリル)ベンゾオキサゾール、4-(p-ジメチルアミノスチリル)キノリン、2-(p-ジメチルアミノスチリル)-6-エトキシキノリン、2-(p-ジメチルアミノスチリル)ベンゾチアゾール、2-(p-ジメチルアミノスチリル)ナフト〔1, 2-d〕オキサゾール、2-(p-ジメチルアミノスチリル)-3, 3'-ジメチル-3H-インドール、2-(p-ジメチルアミノスチリル)ナフト〔1, 2-d〕チアゾール、4-ジシアノメチレン-6-(p-ジメチルアミノスチリル)-2-メチル-4H-ピラン、

その他の好ましい低分子発光剤の例としては、ポリメチン系、オキサジン系、キサンテン系、シ

アニン系などの色素類、芳香族アミン、芳香族イミンの誘導体、1, 1, 4, 4-テトラフェニル-1, 3-ブタジエン、1-(9-アントラセニル)-4-フェニル-1, 3-ブタジエン、1-(4-キノリル)-4-(p-ジメチルアミノ)フェニル-1, 3-ブタジエンなどのブタジエン誘導体、アクリジンの誘導体、4, 4'-ビス(5-メチル-2-ベンゾオキサゾリル)スチルベンなどのスチルベンの誘導体、1, 3-イソベンゾフランなどのイソベンゾフランの誘導体、特願平1-62270に示されている1, 3-ジピレニルプロパンなどのエキサイマーあるいはエキサイプレックス発光を示す化合物、7-(p-メトキシベンジルアミノ)-4-ニトロベンゾオキサジアゾールなどのベンゾオキサジアゾール誘導体、オキサゾール、オキサジアゾール、ベンゾイミダゾール、チアゾール誘導体などの蛍光増白剤、8-ヒドロキシキノリンおよびその誘導体の金属錯体、ルテニウム錯体、希土類錯体、ベンゾイルトリフルオロアセトン、フロイルトリフルオロアセトン、ヘキサフルオロアセトンのユーロピウム錯体に代表されるよ

うな蛍光性の金属錯体、希土類錯体、あるいはピコリン酸テルビウムなどの希土類塩などをあげることができる。また高分子発光剤の例としては、前記低分子発光剤を主鎖、側鎖、あるいは末端に含む高分子化合物を挙げることができる。

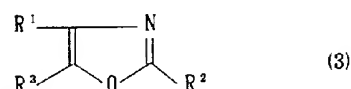
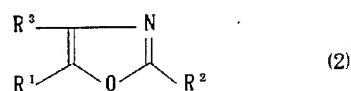
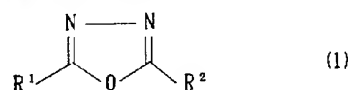
高分子結着剤としては、正孔注入輸送層に用いられる結着剤と同様の樹脂の中から選択することができる。結着剤の使用量は特に制限はないが発光剤1重量部に対し1000重量部以下が好ましい。結着剤が1000重量部以上では発光剤の量が少なくなり発光効率が低下する。

発光層に用いられる電子輸送性化合物とは陰極から注入される電子を発光中心である発光剤の所まで輸送し、さらに発光剤に電子を与えるものである。このような機能を有する化合物は電子親和力が0.1eV以上の化合物が好ましく、さらにその電子親和力が発光剤の電子親和力と同じか、小さい方が好ましい。電子輸送性化合物としては低分子化合物でも高分子重合体でも用いることができ、たとえば以下のような化合物を挙げることができ

る。低分子化合物の好ましい例としてはアミノ基またはその誘導体を有するトリフェニルメタン、ジフェニルメタン、キサンテン、アクリジン、アジン、チアジン、チアゾール、オキサジン、アゾなどの各種染料及び顔料、フラバントロンなどのインダンスレン系染料、ペリノン系顔料、ペリレン系顔料、シアニン色素、2, 4, 7-トリニトロフルオレノン、テトラシアノキノジメタン、テトラシアノエチレンなどを有する電子受容体、環上に電子吸引性置換基を有する金属、無金属フタロシアニン類、環上にピリジル基、キノリル基、キノキサリル基などを有するポルフィリン類、8-ヒドロキシキノリンおよびその誘導体の金属錯体、1, 4-ジフェニルブタジエン、1, 1, 4, 4-テトラフェニルブタジエンなどのジアリールブタジエン類、4, 4'-ビス〔5, 7-ジ(t-ペンチル-2-ベンゾオキサゾリル)スチルベン、4, 4'-ビス(5-メチル-2-ベンゾオキサゾリル)スチルベン、トランス-スチルベンなどのスチルベン誘導体および2, 5-ビス〔5, 7-ジ(t-ペンチル)-2-ベンゾ

キサゾリル〕-チオフェン、2, 5-ビス〔5-( $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジル)-2-ベンゾオキサゾリル〕-チオフェン、2, 5-ビス〔5, 7-ジ(t-ペンチル)-2-ベンゾオキサゾリル〕-3, 4-ジフェニルチオフェニンなどのチオフェン誘導体などを挙げることができる。

さらに他の例としては下記式(1)で示されるオキサジアゾール誘導体、式(2)および式(3)で示されるオキサゾール誘導体を挙げることができる。

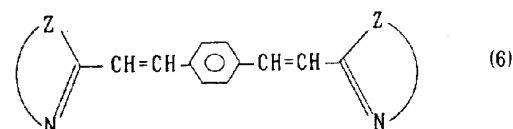
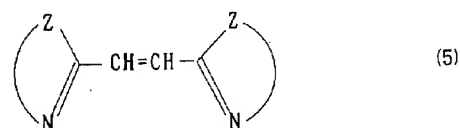
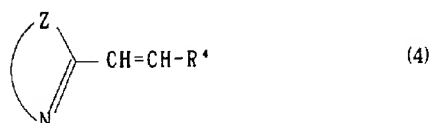


〔式中 $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ は同一または異なってもよく、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナンスレニル基、ピレニル基、ピリ

ジル基、ピラゾリン基、キノリル基、チアゾリル基、ベンゾチアゾリル基、オキサジアゾリル基、オキサゾリル基、またはベンゾオキサゾリル基

(これらは、水酸基、シアニ基、ハロゲン原子、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ の直鎖状または分岐状のアルキル基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ のアルキルオキシ基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ のアルキルカルボニルオキシ基、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_4$ のアルケニルカルボニルオキシ基、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{12}$ のシクロアルキルカルボニルオキシ基、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{10}$ のシクロアルキル基、オキサゾリル基、またはチアゾリル基により置換されていてもよく、さらにはシアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子、もしくは $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ の直鎖状または分岐状のアルキル基により置換されていてもよいフェニル基、フェノキシ基、ナフチル基、ナフチルオキシ基、アントリル基又はアントリルオキシ基により置換されていてもよい)を意味し、 $\text{R}^3$ は、水素または $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ のアルキル基を意味する。〕

さらに他の例としては下記式(4)、式(5)および式(6)で示される化合物を挙げることができる。



〔式中Zは、複素環中に5または6個の原子を含む複素環核、例えばベンゾチアゾール系列の核(例えばベンゾチアゾール、5-メチルベンゾチアゾール、6-メチルベンゾチアゾール、5, 6-ジメチルベンゾチアゾール、5-t-ブチルベンゾチアゾール、5-プロモベンゾチアゾール、5-フェニルベンゾチアゾール、4'-メトキシ-5-フェニルベンゾチアゾール、5-メトキシベンゾチアゾール、

6-メトキシベンゾチアゾール、5, 6-ジメトキシベンゾチアゾール、5, 6-ジオキシメチレンベンゾチアゾール、5-ヒドロキシベンゾチアゾール、6-ヒドロキシベンゾチアゾール、ジベンゾ〔e, g〕ベンゾチアゾールなど)、ナフトチアゾール系列の核(例えばナフト〔2, 1-d〕チアゾール、ナフト〔1, 2-d〕チアゾール、5-エチルナフト〔1, 2-d〕チアゾール、5-t-ブチルナフト〔1, 2-d〕チアゾール、5-フェニルナフト〔1, 2-d〕チアゾール、5-メトキシナフト〔1, 2-d〕チアゾール、5-エトキシナフト〔1, 2-d〕チアゾール、5-クロロナフト〔1, 2-d〕チアゾール、8-エチルナフト〔2, 1-d〕チアゾール、7-エチルナフト〔2, 1-d〕チアゾール、8-t-ブチルナフト〔2, 1-d〕チアゾール、7-t-ブチルナフト〔2, 1-d〕チアゾール、8-メトキシナフト〔2, 1-d〕チアゾール、7-メトキシナフト〔2, 1-d〕チアゾール、8-フェニルナフト〔2, 1-d〕チアゾール、7-フェニルナフト〔2, 1-d〕チアゾール、8-クロロナフト〔2, 1-d〕チアゾール、7-クロロナフト〔2, 1-d〕チアゾー

ルなど)、チオナフテン〔7, 6-d〕チアゾール系列の核(例えば7-メトキシチオナフテン〔7, 6-d〕チアゾール)、ベンゾオキサゾール系列の核(例えばベンゾオキサゾール、5-メチルベンゾオキサゾール、6-メチルベンゾオキサゾール、5, 6-ジメチルベンゾオキサゾール、5-t-ブチルベンゾオキサゾール、5-ブロモベンゾオキサゾール、5-フェニルベンゾオキサゾール、4'-メトキシ-5-フェニルベンゾオキサゾール、5-メトキシベンゾオキサゾール、6-メトキシベンゾオキサゾール、5, 6-ジメトキシベンゾオキサゾール、5, 6-ジオキシメチレンベンゾオキサゾール、5-ヒドロキシベンゾオキサゾール、6-ヒドロキシベンゾオキサゾール、ジベンゾ〔e, g〕ベンゾオキサゾールなど)、ナフトオキサゾール系列の核(例えばナフト〔2, 1-d〕オキサゾール、ナフト〔1, 2-d〕オキサゾール、5-エチルナフト〔1, 2-d〕オキサゾール、5-t-ブチルナフト〔1, 2-d〕オキサゾール、5-フェニルナフト〔1, 2-d〕オキサゾール、5-メトキシナフト〔1, 2-d〕オキサゾール、5-エ

トキシナフト〔1, 2-d〕オキサゾール、5-クロロナフト〔1, 2-d〕オキサゾール、8-エチルナフト〔2, 1-d〕オキサゾール、7-エチルナフト〔2, 1-d〕オキサゾール、8-t-ブチルナフト〔2, 1-d〕オキサゾール、7-t-ブチルナフト〔2, 1-d〕オキサゾール、8-メトキシナフト〔2, 1-d〕オキサゾール、7-メトキシナフト〔2, 1-d〕オキサゾール、8-フェニルナフト〔2, 1-d〕オキサゾール、7-フェニルナフト〔2, 1-d〕オキサゾール、8-クロロナフト〔2, 1-d〕オキサゾール、7-クロロナフト〔2, 1-d〕オキサゾールなど)、ベンゾセレナゾール系列の核(例えばベンゾセレナゾール、5-メチルベンゾセレナゾール、6-メチルベンゾセレナゾール、5, 6-ジメチルベンゾセレナゾール、5-t-ブチルベンゾセレナゾール、5-ブロモベンゾセレナゾール、5-フェニルベンゾセレナゾール、4'-メトキシ-5-フェニルベンゾセレナゾール、5-メトキシベンゾセレナゾール、6-メトキシベンゾセレナゾール、5, 6-ジメトキシベンゾセレナゾール、5, 6-ジオキシメチレンベンゾセレナゾ

ール、5-ヒドロキシベンゾセレナゾール、6-ヒドロキシベンゾセレナゾール、ジベンゾ〔e, g〕ベンゾセレナゾールなど)、ナフトセレナゾール系列の核(例えばナフト〔2, 1-d〕セレナゾール、ナフト〔1, 2-d〕セレナゾール、5-エチルナフト〔1, 2-d〕セレナゾール、5-t-ブチルナフト〔1, 2-d〕セレナゾール、5-フェニルナフト〔1, 2-d〕セレナゾール、5-メトキシナフト〔1, 2-d〕セレナゾール、5-エトキシナフト〔1, 2-d〕セレナゾール、5-クロロナフト〔1, 2-d〕セレナゾール、8-エチルナフト〔2, 1-d〕セレナゾール、7-エチルナフト〔2, 1-d〕セレナゾール、8-t-ブチルナフト〔2, 1-d〕セレナゾール、7-t-ブチルナフト〔2, 1-d〕セレナゾール、8-メトキシナフト〔2, 1-d〕セレナゾール、7-メトキシナフト〔2, 1-d〕セレナゾール、8-フェニルナフト〔2, 1-d〕セレナゾール、7-フェニルナフト〔2, 1-d〕セレナゾール、8-クロロナフト〔2, 1-d〕セレナゾール、7-クロロナフト〔2, 1-d〕セレナゾールなど)、2-キノリン系列の核(例えばキノリン、6-メチル

キノリン、6-フェニルキノリン、6-クロロキノリン、6-メトキシキノリン、6-エトキシキノリン、6-ヒドロキシキノリンなど)、4-キノリン系列の核(例えばキノリン、6-メトキシキノリン、7-メチルキノリン、7-フェニルキノリン、8-メチルキノリンなど)、1-イソキノリン系列の核(例えばイソキノリン、3, 4-ジヒドロイソキノリンなど)、3-イソキノリン系列の核(例えばイソキノリン)、3, 3-ジアルキルインドレニン系列の核(例えば3, 3-ジメチルインドレニン、3, 3-ジメチル-5-クロロインドレニン、3, 3, 5-トリメチルインドレニン、3, 3, 7-トリメチルインドレニン、3, 3-ジメチル-5-フェニルインドレニン、3, 3-ジメチル-ベンゾ[e]インドレニン、3, 3-ジメチル-ベンゾ[g]インドレニン、3, 3-ジメチル-ジベンゾ[e, g]インドレニンなど)、ピリジン系列の核(例えばピリジン、5-メチルピリジン、5-フェニルピリジン、5-クロロピリジンなど)、ベンゾイミダゾール系列の核(例えば1-エチル-5, 6-ジクロロベンゾイミダゾール、1-エチル-5-ク

ロロベンゾイミダゾール、1-エチル-5, 6-ジプロモベンゾイミダゾール、1-エチル-5-フェニルベンゾイミダゾール、1-エチル-5-シアノベンゾイミダゾール、1-エチル(4'-エチル)5-フェニルベンゾイミダゾール、1-エチル-5-アセチルベンゾイミダゾール、1-エチル-5-エトキシカルボニルベンゾイミダゾール、1-エチル-ベンゾ[e]ベンゾイミダゾール、1-エチル-ベンゾ[g]ベンゾイミダゾール、1-エチル-ジベンゾ[e, g]ベンゾイミダゾールなど)を完成するに必要な非金属原子を表し、R<sup>4</sup>は、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナンスレニル基、ピレニル基、(これらは、水酸基、シアン基、ハロゲン原子、C<sub>1</sub>~C<sub>8</sub>の直鎖上または分岐状のアルキル基、C<sub>1</sub>~C<sub>8</sub>のアルキルオキシ基、C<sub>1</sub>~C<sub>18</sub>のアルキルカルボニルオキシ基、C<sub>2</sub>~C<sub>4</sub>のアルケニルカルボニルオキシ基、C<sub>6</sub>~C<sub>12</sub>のシクロアルキルカルボニルオキシ基、C<sub>5</sub>~C<sub>18</sub>のシクロアルキル基、C<sub>1</sub>~C<sub>8</sub>のジアルキルアミノ基、ジフェニルアミノ基、オキサゾリル基、またはチアゾ

リル基により置換されていてもよく、さらにはシアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子、もしくはC<sub>1</sub>~C<sub>8</sub>の直鎖状または分岐状のアルキル基により置換されていてもよいフェニル基、フェノキシ基、ナフチル基、ナフチルオキシ基、アントリル基またはアントリルオキシ基により置換されていてもよい。)を表わす。]

高分子重合体としては電子輸送性化合物として用いることのできる低分子化合物を主鎖あるいは側鎖に含む高分子重合体を用いることができる。

電子輸送性化合物の使用量は、発光剤1重量部に対し0.01から1000重量部が好ましい。

そして、いずれの場合でも発光層の厚さは50Å以上1μm以下が望ましい。

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、正孔注入輸送層と発光層の必須構成成分以外に、さらに正孔阻止層、電子注入層を設けてもよい。また上記必須構成成分は以下に述べる機能を有する層としての役割も兼ね備えていてもよい。

正孔阻止層は、発光層と陰極の間あるいは発光

層と電子注入層の間に設けるが、正孔阻止層を設けない場合には発光に寄与せず発光層内に通過してゆく正孔を発光層内にとじ込め、発光に寄与させることが可能になり高い発光効率を得るために設ける層であり、電子注入層は、発光層と陰極の間あるいは正孔阻止層と陰極の間に設けるが、陰極からの電子の注入を容易にするために設ける層である。これらの層には、任意の電子輸送性化合物を用いることができるが、正孔阻止層あるいは電子注入層に用いる化合物の第一酸化電位が発光層あるいは正孔阻止層に用いる物質の第一酸化電位よりも0.1V以上大きいとき特にその効果が顕著である。正孔阻止層あるいは電子注入層に用いられる電子輸送性化合物としては、有機、無機、金属錯体などの任意の電子輸送性化合物を用いることができ、電子輸送性化合物単体あるいはこれらを高分子結着剤中に溶解、分解させた形で用いられ、好ましいものとして、上記に示した、発光層に用いることのできる電子輸送性化合物を用いることができる。さらには以下のような無機化合物



も用いることができる。CdS, CdSe, CdTe, ZnO, ZnS, ZnSe, ZnTe(n型), n型の単結晶シリコンあるいはアモルファスシリコンなどである。

正孔阻止層、電子注入層は電子輸送性化合物を蒸着や電解反応などにより形成してもよいし、必要に応じて高分子結着剤を用いてあるいは用いずに塗布で形成してもよい。結着剤としては正孔注入輸送層や発光層に用いられる結着剤と同様の樹脂の中から選択することができる。結着剤の使用量は特に制限はないが電子伝達性化合物1重量部に対し100重量部以下が好ましい。正孔阻止層、電子注入層は必ずしも1層である必要はなく必要であれば2層以上に積層してもよいが、その厚さは50Å以上1μm以下が好ましい。

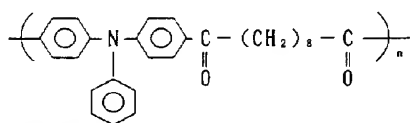
#### 【実施例】

以下実施例により本発明をさらに詳しく説明する。

#### 実施例 1

ITOガラス(HOYA製)を、アセトン中で超音波洗浄し風乾したのち、紫外線洗浄装置(センエ

ンジニアリング製 PL-10-110)で5分間洗浄した。このITOガラス上に、



1重量部を1, 2-ジクロロエタン100重量部に溶解した溶液をスピンコート法で塗布し300Åの厚さの正孔注入輸送層を形成した。次いでこの上に1, 3-ジフェニルイソベンゾフラン85重量部、ポリスチレン15重量部を含むトルエン溶液からスピンコート法により、800Åの厚さの発光層を形成した。次いでそのうえに陰電極として金属マグネシウムをシャドーマスクを介して0.1cm<sup>2</sup>の面積に蒸着し、素子の面積を規定した。このようにして作製した素子にITOガラスを陽極として直流電圧を印加すると緑色光を発した。その輝度は13V, 25mA/cm<sup>2</sup>において80cd/m<sup>2</sup>であった。

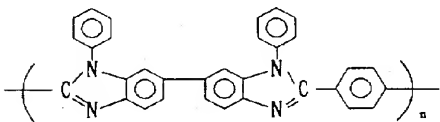
#### 実施例 2

実施例1と同様に処理したITOガラス上に、2, 6-ジメトキシ-9, 10-ジヒドロキシアントラセン

とデカンジカルボン酸クロリドから得られたポリエステル1重量部を1, 2, 3-トリクロロプロパン100重量部に溶解した液からキャスト法により、600Åの厚さの正孔注入輸送層を形成した。この上に4, 4'-ビス(5-メチル-2-ベンゾオキサゾリル)スチルベン85重量部、ポリカーボネート-Z(三菱ガス化学製)15重量部を含むトルエン溶液から浸漬塗工により700Åの発光層を形成した。陰極として金属マグネシウムを実施例1と同様にして設けた。この素子は、20V、35mA/cm<sup>2</sup>の駆動条件で、130cd/m<sup>2</sup>の輝度で緑色の発光を示した。

#### 実施例 3

正孔注入輸送層として



を1, 2-ジクロロエタン溶液からスピンコート法により300Åの厚さに設け、この上に2-(4'-t-

ブチルフェニル)-5-(4'-ビフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール70重量部、炭化水素樹脂(ハイレッツHR-R100X、三井石油化学製)30重量部を含むトルエン溶液から浸漬塗工により700Åの厚さに発光層を設けた以外は、実施例1と同様にして素子を作製した。この素子は15V, 22mA/cm<sup>2</sup>のとき80cd/m<sup>2</sup>の輝度で青色の発光を示した。

#### 実施例 4

N, N'-ジフェニル-N, N'-(3-メチルフェニル)-1, 1'-ジフェニル-4, 4'-ジアミン65重量部、ポリカーボネート-Z(三菱ガス化学製)35重量部を含むトルエン溶液からの浸漬塗工により300Åの厚さに正孔注入輸送層を設けた。この上にアクリジンレッド90重量部、エチルセルロース10重量部を含む水-エタノール溶液からの浸漬塗工により800Åの厚さに発光層を設けた以外は実施例1と同様に素子を作製した。

この素子は、20V, 17mA/cm<sup>2</sup>において65cd/m<sup>2</sup>の輝度で赤色の発光を示した。

## 実施例 5

正孔注入輸送層として $\alpha$ -(4-メトキシフェニル)-4-N, N-ジフェニルアミノ-(4'-メトキシ)スチルベン50重量部、ポリ(N-ビニルカルバゾール)50重量部からなる正孔注入輸送層を1, 2-ジクロロエタン溶液から400Åの厚さに設けた。このうえに、1, 4-ビス(2-(4-メチル-5-フェニルオキサゾリル))ベンゼン65重量部、石油樹脂(クイントン1325; 日本ゼオン(株)製)35重量部からなる発光層をトルエン溶液から600Åの厚さに設けた以外は実施例1と同様にして素子を作製した。

この素子は、21V, 20mA/cm<sup>2</sup>に於て輝度が150cd/m<sup>2</sup>で480nm 青色の発光を示した。

## 実施例 6

正孔注入輸送層としてパラジエチルアミノベンズアルデヒドジフェニルヒドラゾン50重量部、ポリメチルメタクリレート50重量部からなる膜をトルエン溶液から300Åの厚さになるよう設けた。この上に、7-ジエチルアミノ-4-メチルクマリン70重量部、ポリアミド樹脂(CM-8000; 東レ(株)製)

量部を含む酢酸エチル溶液に、二液型ポリウレタン樹脂としてポリボンドAY651A、43重量部、ポリボンドAY651C、7重量部(三洋化成(株)製)を加え、スピンコート法により300Åの厚さに塗布し、一夜室温に放置し硬化させ正孔注入輸送層とした。この上に発光層としてベリレン-3, 4, 9, 10-テトラカルボン酸ビスイソブチルイミド50重量部、ポリメチルメタクリレート50重量部よりなる発光層を800Åの厚さに設けた以外は実施例1と同様にして素子を作製した。この素子は、12V, 15mA/cm<sup>2</sup>の駆動条件で70cd/m<sup>2</sup>の輝度でオレンジ色の発光を示した。

## 実施例 9

2, 5-ジ(4, 4'-ジエチルアミノ)フェニル-1, 3, 4-オキサジアゾール50重量部、スチレン化アルキッド樹脂(スチレゾール; 大日本インキ(株)製)50重量部からなる膜をトルエン溶液からの浸漬塗工により300Åの厚さに設けた後100℃で30分加熱し硬化させ、正孔注入輸送層とした。この上に、1, 4-ビス(2-メチルスチリル)ベンゼ

ン30重量部よりなる発光層をメタノール溶液から

800Åの厚さになるよう設けた以外は実施例1と同様にして素子を作製した。この素子は、14V, 15mA/cm<sup>2</sup>の駆動条件で180cd/m<sup>2</sup>の輝度で青色光を発した。

## 実施例 7

1, 1-ジ(エトキシフェニル)-N, N'-(4, 4'-ジメトキシフェニル)エナミン50重量部、スチレン化アルキッド樹脂(スチレゾール; 大日本インキ(株)製)50重量部からなる膜をトルエン溶液からの浸漬塗工により400Åの厚さに設けた後100℃で30分加熱し硬化させ、正孔注入輸送層とした。この上に、ポリ(1-ビニルピレン)をトルエン溶液から800Åの厚さに設け発光層とした以外は実施例1と同様にして素子を作製した。この素子は、13V, 20mA/cm<sup>2</sup>に於て輝度が130cd/m<sup>2</sup>で青色の発光を示した。

## 実施例 8

1-フェニル-3-(p-ジエチルアミノスチリル)-5-(p-ジエチルアミノフェニル)-2-ピラゾリン50重

ン80重量部、アルコール可溶性ポリアミド樹脂(CM-8000; 東レ(株)製)20重量部からなる発光層を800Åの厚さに設けた以外は実施例1と同様にして素子を作製した。この素子は、17V, 16mA/cm<sup>2</sup>に於て輝度が190cd/m<sup>2</sup>で青色の発光を示した。

## 実施例 10

実施例9の正孔注入輸送層、発光層の上に正孔阻止層としてトリス(5, 7-ジクロル-8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム50重量部、ポリカーボネート-Z樹脂50重量部からなる膜を設けた以外は実施例1と同様に素子を作製した。この素子は、14V, 12mA/cm<sup>2</sup>に於て190cd/m<sup>2</sup>の輝度で青色の発光を示した。

## 実施例 11

実施例1と同様に処理したITOガラス上にポリ(N-ビニルカルバゾール)(BASF社製、LUVICAN、M-170)0.5重量部を1, 2-ジクロロエタン99.5重量部に溶解した液を用いて浸漬塗工法により300Åの厚さに正孔注入輸送層を形成した。次いでこの上に発光剤として3-(2'-ベンズイミダゾリル)

-7-N, N- ジエチルアミノクマリン (クマリン-7、  
 ㈱日本感光色素研究所製) 1 重量部、高分子結着  
 剤としてバイロン 200 (東洋紡績㈱製)1000 重量  
 部を含む酢酸エチル溶液から浸漬塗工法により600  
 Åの厚さの発光層を形成した以外は、実施例1と  
 同様にして素子を作製した。この素子は15V, 5mA/  
 cm<sup>2</sup>において50cd/m<sup>2</sup>の緑色発光を示した。

実施例12~15

電子輸送性化合物として2-(4'-t- ブチルフェ  
 ニル)-5-(4"- ビフェニル)-1, 3, 4-オキサジ  
 アゾール (ブチル-PBD)(㈱同仁化学研究所製)、  
 高分子結着剤としてバイロン200(東洋紡績㈱製)、  
 発光剤として3-(2'-ベンゾイミダゾリル)-7-N,  
 N-ジエチルアミノクマリン (クマリン-7、  
 ㈱日本感光色素研究所製) を用い、第1表に示す重量比  
 で酢酸エチル溶液から浸漬塗工により 600Åの厚  
 さの発光層を形成した以外は実施例11と同様にし  
 て素子を作製した。その結果を第1表に示す。

第 1 表

	発光特性		
	最高輝度 (cd/m <sup>2</sup> )	駆動電圧 (V)	発光特性 (輝度40cd/m <sup>2</sup> )
発光層形成物重量比 (%)	ブチル-PBD	バイロン200	クマリン7
	0	99.5	0.5
	0.005	99.495	0.5
	25	74.5	0.5
	50	49.5	0.5
実施例12	71	16	11
実施例13	80	15	12
実施例14	180	12	11
実施例15	268	11	11

以上のように、発光層への電子輸送性化合物の  
 混合により最高輝度が向上し、駆動電圧 (同一輝  
 度で発光させるのに要する電圧) が低減される。

実施例16~20

発光層としてクマリン-7を 0.5重量部、バイロ  
 ン200 を74.5重量部、下記電子輸送性化合物を25  
 重量部含ませる以外は実施例11と同様にして素子  
 を作製した。その結果を第2表に示す。

電子輸送性化合物

- ① 2, 5-ジフェニル-1, 3, 4- オキサジアゾール
- ② 2, 5-ビス (1-ナフチル)-1, 3, 4-オキサジ  
アゾール
- ③ 2, 5-ビス (3-メトキシフェニル)-1, 3, 4-オ  
キサジアゾール
- ④ 2, 5-ビス (2-フルオロフェニル)-1, 3, 4-オ  
キサジアゾール
- ⑤ 2, 5-ビス (4-ジエチルアミノフェニル)1, 3,  
4-オキサジアゾール

第 2 表

	電子輸 送性化 合物	最高輝度 (cd/m <sup>2</sup> )	駆動電圧 (輝度10cd/m <sup>2</sup> ) (V)
実施例16	①	129	11
実施例17	②	236	11
実施例18	③	142	11
実施例19	④	93	10
実施例20	⑤	196	10
実施例12	無し	71	16

以上のように、発光層への電子輸送性化合物の  
 混合により最高輝度が向上し、駆動電圧が低減さ  
 れる。

実施例21~24

発光層としてクマリン-7を0.5 重量部、バイロ  
 ン200 を50重量部、下記電子輸送性化合物を49.5  
 重量部含ませる以外は実施例11と同様にして素子  
 を作製した。その結果を第3表に示す。

電子輸送性化合物

- ① 2, 5-ジフェニル-1, 3, 4- オキサゾール
- ② 2-(1-ナフチル)-5-フェニル-1, 3, 4- オキサ  
ゾール
- ③ 2, 4-ジフェニル-1, 3, 4- オキサゾール

- ④ 2-(3-メトキシフェニル)-5-フェニル-1, 3, 4  
- オキサゾール

第3表

	電子輸 送性化 合物	最高輝度 (cd/m <sup>2</sup> )	駆動電圧 (輝度10cd/m <sup>2</sup> ) (V)
実施例21	①	105	13
実施例22	②	121	15
実施例23	③	101	13
実施例24	④	118	13
実施例12	無し	71	16

実施例25～29

発光層として下記発光剤1重量部、下記電子輸  
送性化合物49重量部、高分子結着剤としてパイロ  
ン 200、50重量部を下記組み合わせで含ませる以  
外は実施例11と同様にして素子を作製した。その  
結果を第4表に示す。

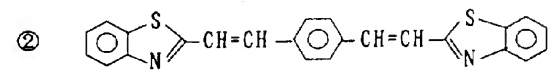
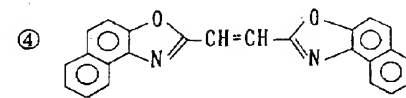
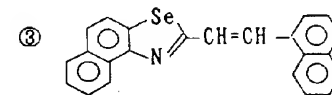
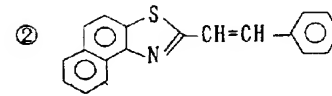
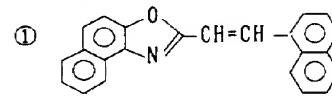
発光剤

- ① ベリレン  
② ローダミン6Gテトラフルオロボレート  
③ 2-(p-ジメチルアミノスチリル) ナフト〔1, 2  
-d〕チアゾール  
④ 4-ジシアノメチレン-6-(p-ジメチルアミノスチ

リル)-2-メチル-4H-ピラン

- ⑤ 3-(2-ベンゾチアゾリル)-7-ジエチルアミノク  
マリン (クマリン-6)

電子輸送性化合物



〔発明の効果〕

本発明の、陽極と陰極の間に2層以上の有機層  
を有する有機エレクトロルミネッセンス素子は、  
発光効率が良好で十分な輝度が得られ、該有機層  
が有機層形成成分を溶媒に溶解もしくは分散せし  
めた溶液から塗布、乾燥によって形成されるので、  
製造容易で、かつ安価な有機エレクトロルミネッ  
センス素子である。

さらに、発光層に電子輸送性化合物を含ませた  
有機エレクトロルミネッセンス素子は、低電圧で  
高輝度発光を示す。

このように、本発明の有機エレクトロルミネッ  
センス素子は低電圧で十分な輝度が得られ、かつ  
安価で製造が簡単なことから通常の発光素子が用  
いられる分野に非常に有用である。

特許出願人 旭化成工業株式会社  
代理人 渡 辺 一 雄

第4表

	発光剤	電子輸 送性化 合物	輝 度 50cd/m <sup>2</sup>		発光色
			駆動電圧(V)	駆動電流(mA/cm <sup>2</sup> )	
実施例25	①	①	12	7	青
実施例26	②	②	11	5	緑
実施例27	③	③	14	8	橙
実施例28	④	④	15	9	黄
実施例29	⑤	⑤	17	14	赤